

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-283712

(43)Date of publication of application : 29.10.1996

(51)Int.Cl. C09K 11/64
H01J 61/44

(21)Application number : 07-090715 (71)Applicant : KASEI OPTONIX CO LTD.
MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 17.04.1995 (72)Inventor : HISAMUNE TAKAYUKI
NABE MASAKAZU
KAWA YUJI
KIJIMA NAOTO

(54) THREE-WAVELENGTH-REGION-EMISSION FLUORESCENT LAMP

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fluorescent lamp having high color rendering properties and a high efficiency and reduced aging with time.

CONSTITUTION: The three-wavelength-region-emission fluorescent lamp having a fluorescent film made of a luminescent composition comprising a bivalent europium and manganese-coactivated alkaline earth metal aluminate phosphor represented by the formula: $Ba_{1-x-y}Sr_xEu_yMg_{1-z}Mn_zAl_{10}O_{17}$ (wherein x, y and z are in the ranges: $0.1 \leq x \leq 0.4$, $0.075 \leq y \leq 0.4$, and $0.005 \leq z \leq 0.05$).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3475566

[Date of registration] 26.09.2003

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-283712

(43)公開日 平成8年(1996)10月29日

(51) Int.Cl. ⁶ C 09 K 11/64 H 01 J 61/44	識別記号 CPM	庁内整理番号 9280-4H	F I C 09 K 11/64 H 01 J 61/44	技術表示箇所 CPM N
---	-------------	-------------------	-------------------------------------	--------------------

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全7頁)

(21)出願番号 特願平7-90715	(71)出願人 化成オプトニクス株式会社 東京都港区芝公園一丁目8番12号
(22)出願日 平成7年(1995)4月17日	(71)出願人 000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
	(72)発明者 久宗 幸之 神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社小田原工場内
	(72)発明者 那部 正和 神奈川県小田原市成田1060番地 化成オプトニクス株式会社小田原工場内
	(74)代理人 弁理士 長谷川 曜司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 3波長域発光形蛍光ランプ

(57)【要約】

【構成】 一般式 $B_{a-x-y} S_r Eu Mg_{z-1}$
 $Mn A_{1-z} O_7$

(但し、x、y及びzはそれぞれ0. 1≤x≤0. 4、
 $0. 075 \leq y \leq 0. 4$ 及び $0. 005 \leq z \leq 0. 05$
 なる条件を満たす数である)で表される、2価のユーロ
 ピウム及びマンガン共付活アルカリ土類アルミニン酸塩
 蛍光体を含む発光組成物からなる蛍光膜を有することを特
 徴とする3波長域発光形蛍光ランプ。

【効果】 本発明によれば、高演色、高効率で、かつ経
 時劣化の少ない蛍光ランプを提供することが出来る。

(2)

特開平8-283712

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $Ba_{1-x}, Sr_x Eu, Mg_{1-z} Mn, Al_{10}O_{17}$ (但し、x、y及びzはそれぞれ $0.1 \leq x \leq 0.4$ 、 $0.075 \leq y \leq 0.4$ 及び $0.005 \leq z \leq 0.05$ なる条件を満たす数である)で表される、2価のユーロピウム及びマンガン共付活アルカリ土類アルミニン酸塩蛍光体を含む発光組成物からなる蛍光膜を有することを特徴とする3波長域発光形蛍光ランプ。

【請求項2】 上記xが $0.1 \leq x \leq 0.15$ なる範囲にあるとき、上記yが $0.2 \leq y \leq 0.4$ であり、上記xが $0.15 < x \leq 0.4$ なる範囲にあるとき、上記yが $0.075 \leq y \leq 0.4$ なる条件を満たす数であることを特徴とする請求項1記載の3波長域発光形蛍光ランプ。

【請求項3】 上記2価のユーロピウム及びマンガン共付活アルカリ土類アルミニン酸塩蛍光体粉末にCuK α_1 特性X線を入射した際に得られる粉末X線回折パターンにおける、ミラー指数008の回折ピークの位置にミラー指数110の回折ピークと独立したピークを有さないことを特徴とする請求項1又は請求項2記載の3波長域発光形蛍光ランプ。

【請求項4】 上記発光組成物中に3価のユーロピウム付活酸化イットリウム蛍光体が含まれることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の3波長域発光形蛍光ランプ。

【請求項5】 上記発光組成物中にテルビウム及びセリウム共付活燐酸ランタン蛍光体が含まれることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の3波長域発光形蛍光ランプ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は2価のユーロピウム及び2価のマンガンで共付活したアルカリ土類アルミニン酸塩蛍光体を蛍光膜として備えた3波長域発光形蛍光ランプに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、一般照明用ランプの分野で、3波長域発光形蛍光ランプ（以下、本明細書では3波長域発光形蛍光ランプを単に、「蛍光ランプ」と言うことにする）が開発され、実用に供されている。この蛍光ランプに使用される蛍光体は、比較的狭帯域の発光スペクトル分布を有する赤色、緑色、青色の3種の蛍光体を適当な割合で混合したものである。この蛍光ランプに使用される蛍光体は、赤色蛍光体として3価のユーロピウム付活の酸化イットリウム、緑色蛍光体としてセリウム及びテルビウム付活の燐酸ランタン、青色蛍光体としてアルカリ土類クロロ燐酸塩あるいは、2価のユーロピウム付活のバリウムマグネシウムアルミニン酸塩がそれぞれ使用されている。

【0003】 この蛍光ランプは、光束、演色性の両面で優れており、平均演色評価数（Ra）が84で、光束は例えば、直管型の蛍光ランプである、FL20SEX-N/18では1470ルーメン（1m）を実現している。更に上記3種の蛍光体に、青緑色、あるいは青緑色と深赤色蛍光体を加え、4種あるいは5種の蛍光体を混合することにより、Ra=87以上を実現した蛍光ランプが実用されるようになった。更には特開平5-302082号公報に明らかにされているように、青色成分である2価のユーロピウム付活アルカリ土類クロロ燐酸塩蛍光体の組成及び発光色を特定することにより、3種のみの蛍光体の混合によりRa=87以上の蛍光ランプが実現されるようになった。

【0004】 一方、青色成分として2価のユーロピウム付活のバリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体を使用した蛍光ランプに関しては、2価のユーロピウム付活のバリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体に2価のマンガンを共付活することによって演色性を向上したもののが実用化されている。また、特開昭56-86892号公報には、 $Ba_{1-x}, Sr_x, Mg, Al_{1-p-q/2q} : Eu^{2+}$ （ここで $0 < x \leq 0.1$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.4$ 、 $0.8 \leq p \leq 4$ 、 $0.10 \leq q \leq 30$ ）で表される蛍光体を用いることにより、Ra=89を実現できることが開示されている。

【0005】 ところで、青色成分として2価のユーロピウム付活のバリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体を使用した蛍光ランプは、2価のユーロピウム付活アルカリ土類クロロ燐酸塩蛍光体を用いた蛍光ランプより光束が高くなるが、蛍光体の劣化による蛍光ランプの発光色の経時変化（カラーシフト）が大きいという問題もある。

【0006】 そのためこの問題を解決する方法として、極めて限られた組成のユーロピウム付活アルカリ土類アルミニン酸塩蛍光体あるいはユーロピウム及びマンガン共付活アルカリ土類アルミニン酸塩蛍光体をユーロピウム付活酸化イットリウム（以下、「YO_x赤色蛍光体」という）及びテルビウム及びセリウム共付活燐酸ランタン（以下、「LAP緑色蛍光体」という）と共に限られた混合比率で混合して使用することが、特開平4-106187号公報や特開平4-106188号公報に開示されている。しかしながら、より一層高演色、高効率でかつカラーシフトの少ない蛍光ランプの実現が望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明は、高演色、高効率でかつ劣化の少ない3波長域発光形蛍光ランプを提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を解決するため、用いられる蛍光体組成およびそれらの組み合わせに

(3)

特開平8-283712

3

ついて種々検討した結果、2価のユーロピウム付活のバリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体のバリウムの1部をストロンチウムによって所定量置換し、かつ、マグネシウムの1部をマンガンによって所定量置換すると共に、更に蛍光体を構成する(Ba + Sr + Eu) : (Mg + Mn) : Alの元素の比を1:1:10とした2価のユーロピウム及びマンガン共付活バリウムストロンチウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体をYOX赤色蛍光体及びLAP緑色蛍光体と共に限られた所定の比率で混合してなる発光組成物を蛍光膜として使用することにより、高演色、高効率でかつ劣化の少ない蛍光ランプを提供することが可能であることを見出し本発明に至った。

【0009】即ち本発明の3波長域発光形蛍光ランプは、一般式 Ba_{1-x-y} Sr_x Eu_y Mg_{1-z} Mn_z Al₁₀O₁₇ (但し、x、y及びzはそれぞれ0.1≤x≤0.4、0.075≤y≤0.4及び0.005≤z≤0.05なる条件を満たす数である。以下、同様である)で表される、2価のユーロピウム及びマンガン共付活アルカリ土類アルミニン酸塩蛍光体を含む発光組成物からなる蛍光膜を有することを特徴とする。

【0010】

【作用】以下、本発明の蛍光ランプについて詳細に説明する。本発明の蛍光ランプに使用される2価のユーロピウム及びマンガン共付活アルカリ土類アルミニン酸塩蛍光体はBa、Sr、Mg、Al、Eu及びMnの各酸化物又は高温で容易にこれらの酸化物に変わり得るこれらの元素の化合物を化学量論的に組成式Ba_{1-x-y} Sr_x Eu_y Mg_{1-z} Mn_z Al₁₀O₁₇を満足する割合で混合し、還元性雰囲気中で1200~1700℃で2から40時間かけて1回以上焼成することによって得られる。

【0011】このようにして得られた2価のユーロピウム及びマンガン共付活バリウムストロンチウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体は経時的な劣化特性が改善されるが、この蛍光体の経時的な劣化が抑制される理由は、バリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体母体中のバリウムをストロンチウムで一部置換することにより、蛍光体母体結晶の格子定数cが短くなり、その結果、Ba-O層内の酸素の位置が安定化したためと考えられる。

【0012】図1及び図2はそれぞれ、本発明の蛍光ランプの青色発光蛍光体として使用される2価のユーロピウム及びマンガン共付活バリウムストロンチウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体(Ba_{0.7} Sr_{0.2} Eu_{0.1} Mg_{0.98} Mn_{0.02} Al₁₀O₁₇)、及び従来の蛍光ランプの青色発光蛍光体として使用される2価のユーロピウム及びマンガン共付活バリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体(Ba_{0.9} Eu_{0.1} Mg_{0.98} Mn_{0.02} Al₁₀O₁₇)について、これにCuK α_1 の特性X線を入射させた際に得られる粉末X線回折パターンを例示したものであり、2価のユーロピウム及びマンガン共付活バリウムストロンチウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体

50

4

(図1)の場合、ミラー指数008の位置にミラー指数110の回折ピークと独立して極大値を持たない。一方、2価のユーロピウム及びマンガン共付活バリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体の場合は図2に示すような粉末X線回折パターンとなり、ミラー指数008の位置にミラー指数110の回折ピークと独立して極大値を持つ。ここで、独立して極大値を持たないとは、X線回折強度を1、回折角度2θをt度とした場合に、一次微分値d1/dtがミラー指数008の回折ピークとミラー指数110の回折ピークの間ににおいて、負の値を持たないことを意味する。

【0013】また、図3の曲線a及びbはそれぞれ、本発明の蛍光ランプの青色発光蛍光体として使用される2価のユーロピウム及びマンガン共付活バリウムストロンチウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体、及び従来の蛍光ランプの青色発光蛍光体として使用される2価のユーロピウム及びマンガン共付活バリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体を253.7nmの紫外線で励起した時の発光スペクトルを例示するものであり、図3の曲線a及びbの比較からわかるように、従来のバリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体のバリウムの一部をストロンチウムで置換することによって(図3の曲線a)、従来のバリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体(図3の曲線b)に比べてユーロピウムに起因する発光のピーク位置が、長波長側に移動する。

【0014】更にマンガンをマグネシウムの位置に一部置換して共付活し、これとYOX赤色蛍光体とLAP緑色蛍光体とを所定の量比で混合して蛍光ランプの発光組成物として使用した場合、高演色、高効率で、かつ劣化の少ない蛍光ランプを提供することが可能となる。なお、本発明の蛍光ランプ用発光組成物の青色発光成分である2価のユーロピウム及びマンガン共付活バリウムストロンチウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体(Ba_{1-x-y} Sr_x Eu_y Mg_{1-z} Mn_z Al₁₀O₁₇)において、xが0.1≤x≤0.15の範囲にある場合はyが0.2≤y≤0.4なる条件を満たし、xが0.15<x≤0.4の範囲にあるとき、0.075≤y≤0.4となる条件を満たす組成のものを用いた場合、蛍光ランプの経時的な発光強度の低下が少なく、経時的劣化の少ない蛍光ランプが得られる。

【0015】なお、バリウムをストロンチウムで置換した場合と同様の経時的劣化の抑制効果は、付活剤であるユーロピウムの添加量を増すことによっても得られるが、高価なユーロピウムを增量することは得策でなく、また、ユーロピウムの添加量を増すと蛍光ランプ製造時のペーキングによる劣化が大きくなるという問題もある。従って、本発明の蛍光ランプの特性を従来の蛍光ランプと比較する場合には、同じユーロピウム濃度の青色蛍光体を使用したランプ同士で比較すべきである。

【0016】

(4)

特開平8-283712

5

6

【実施例】

(実施例 1)

BaCO ₃	0.7	mol
SrCO ₃	0.2	mol
Eu ₂ O ₃	0.05	mol
3MgCO ₃ · Mg(OH) ₂	0.245	mol
MnO ₂	0.02	mol
Al ₂ O ₃ (ガンマタイプ)	5.0	mol
AlF ₃	0.010	mol

【0018】上記原料を混合し、坩堝に充填し、更に黒鉛の塊を原料の上に乗せ、蓋をして水蒸気を含んだ窒素水素雰囲気中で最高温度1450℃で昇降温時間を含めて24時間掛けて焼成した。

【0019】次いで、焼成粉を分散、洗浄、乾燥、篩の処理を行い(Ba_{0.7} Sr_{0.2} Eu_{0.1} OMg_{0.98}Mn_{0.02} Al₁₀O₁₇)の2価のユーロピウム及びマンガン付活青色発光バリウムストロンチウムマグネシウムアルミニ酸塩蛍光体を得た。なお、AlF₃は蛍光体の製造にしばしば用いられるブラックスである。この蛍光体の発光スペクトルを図3aに示す。この蛍光体の253.7nmの紫外線で励起したときの発光色はx=0.141、y=0.159であった。

【0020】上述のようにして得られた蛍光体28.0重量%と、35.2重量%のYOX赤色蛍光体と、36.8重量%のLAP緑色蛍光体とを酢酸ブチルにニトロセルロースのラッカーと共に充分に混合して蛍光体スラリーを作製し、ガラス管に塗布して乾燥後、通常の方法で色温度5000Kの蛍光ランプ(FCL64T6)を製造した。

【0021】また、上記原料を表1に示した各組成式となる割合で混合して2価のユーロピウム及びマンガン付※

10※活青色発光バリウムストロンチウムマグネシウムアルミニ酸塩蛍光体を得ると共に、表1に示した割合の各色蛍光体を混合した発光組成物を用いる以外は上記実施例1と同様にして実施例2~4の蛍光ランプを得た。このようにして得られた蛍光ランプの初期特性は、光束が下記比較例1の蛍光ランプを100とした相対値で100であり、平均演色性指数Ra=87.8であった。

【0022】(比較例1)これとは別に実施例1に記載のSrCO₃以外の原料を表1の比較例に記載の組成式となる割合で混合して2価のユーロピウム及びマンガン付活青色発光バリウムマグネシウムアルミニ酸塩蛍光体を得ると共に、表1の比較例1に示した割合の各色蛍光体を混合した発光組成物を用いる以外は上記実施例1と同様にして比較例1の蛍光ランプを得た。このようにして得られた実施例1~4及び比較例1の蛍光ランプについて、その発光色度点(x, y値)、初期光束(相対値)及び平均演色指数(Ra)を測定した結果を青色蛍光体の組成式、各蛍光体の混合比と共に表1に示す。

【0023】

【表2】

表 1

組 成	青 色 萤 光 体		混合比(重量%)			光 束 (相対値)	平均演色 評価数 (Ra)		
	x	y	青色 萤光体	YOX	LAP				
			x	y					
実施例 1	Ba _{0.7} Sr _{0.2} Eu _{0.1} Mg _{0.98} Mn _{0.02} Al ₁₀ O ₁₇	0.141	0.159	28.0	35.2	38.8	100	87.8	
実施例 2	Ba _{0.8} Sr _{0.3} Eu _{0.1} Mg _{0.98} Mn _{0.02} Al ₁₀ O ₁₇	0.142	0.169	28.6	35.7	35.7	100	88.8	
実施例 3	Ba _{0.8} Sr _{0.1} Eu _{0.1} Mg _{0.98} Mn _{0.02} Al ₁₀ O ₁₇	0.143	0.158	27.8	35.0	37.2	100	87.4	
実施例 4	Ba _{0.6} Sr _{0.3} Eu _{0.1} Mg _{0.988} Mn _{0.012} Al ₁₀ O ₁₇	0.142	0.138	28.4	34.1	39.5	101	87.8	
比較例 1	Ba _{0.9} Eu _{0.1} Mg _{0.98} Mn _{0.02} Al ₁₀ O ₁₇	0.143	0.155	27.9	34.7	37.4	100	86.9	

【0024】表1に記載の結果からわかるように、本発明の蛍光ランプ(実施例1~5)は、同じユーロピウム濃度の青色蛍光体を使用した、比較例1の蛍光ランプと比較して、光束は同じでかつ平均演色性指数が向上しており、演色性がより改善された。また、実施例1~4の蛍光ランプは経時劣化も改善されていることが確認されだが、特に実施例1、2及び4に使用した青色蛍光体の

50 蛍光ランプ点灯中の経時劣化の改善の度合いは実施例3のものに比べ若干大であった。

【0025】(実施例5、比較例2)表2に示す青色蛍光体を使用し、実施例1と同様の方法でFCL64T6の色温度5000Kの3波長域発光形蛍光ランプを作製した。このようにして得られた実施例5及び比較例2の蛍光ランプについて、その発光色度点(x, y値)、初

(5)

特開平8-283712

7

8

期光束（相対値）及び平均演色指数（R_a）を測定した
結果を青色発光蛍光体の組成式、各蛍光体の混合比と共に
表1に示す。

*

表 2

組 成	青 色 蛍 光 体		混合比（重量%）			光 束 (相対値)	平均演色 評価数 (R _a)		
	発光色度点		青 色 螢光体	YOX	LAP				
	X	y							
実施例 5	Ba _{0.7} Sr _{0.1} Eu _{0.2} Mg _{0.985} Mn _{0.014} Al ₁₀ O ₁₇	0.142	0.169	28.0	35.9	36.1	100	88.1	
比較例 2	Ba _{0.8} Eu _{0.2} Mg _{0.986} Mn _{0.014} Al ₁₀ O ₁₇	0.143	0.167	28.1	35.6	36.3	100	88.7	

【0027】表2に記載の結果からわかるように、実施例5の本発明の蛍光ランプは、同じユーロピウム濃度の青色蛍光体を使用した、比較例2の蛍光ランプと比較して、光束は同じでかつ平均演色性指数が向上しており、演色性がより改善された。尚、実施例5の蛍光ランプは比較例2の蛍光ランプに比べて経時劣化も改善されていることが確認された。また、経時劣化の面で実施例3より若干優れていた。

※光体を使用し、実施例1と同様の方法でFCL64T6の色温度5000Kの3波長域発光形蛍光ランプを作製した。このようにして得られた実施例6及び比較例3の蛍光ランプについて、その発光色度点（x、y値）、初期光束（相対値）及び平均演色指数（R_a）を測定した結果を青色発光蛍光体の組成式、各蛍光体の混合比と共に表1に示す。

20 【0029】

【0028】（実施例6、比較例3）表3に示す青色螢

【表4】

表 2

組 成	青 色 蛍 光 体		混合比（重量%）			光 束 (相対値)	平均演色 評価数 (R _a)		
	発光色度点		青 色 螢光体	YOX	LAP				
	X	y							
実施例 6	Ba _{0.65} Sr _{0.2} Eu _{0.15} Mg _{0.08} Mn _{0.02} Al ₁₀ O ₁₇	0.142	0.186	29.1	38.8	34.1	100	88.2	
比較例 3	Ba _{0.65} Eu _{0.15} Mg _{0.08} Mn _{0.02} Al ₁₀ O ₁₇	0.142	0.178	28.2	38.1	34.1	100	88.1	

【0030】表3に記載の結果からわかるように、実施例6の本発明の蛍光ランプは、同じユーロピウム濃度の青色蛍光体を使用した、比較例3の蛍光ランプと比較して、光束は同じでかつ平均演色性指数が向上しており、演色性がより改善された。尚、実施例6の蛍光ランプは比較例3の蛍光ランプに比べて経時劣化も改善されていることが確認された。また、経時劣化の点で実施例3より若干優れていた。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、高演色、高効率で、かつ経時劣化の少ない蛍光ランプを提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の蛍光ランプに使用する2価のユーロビ

ウム及びマンガン付活青色発光バリウムストロンチウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体の粉末X線回折パターンを例示する図である。

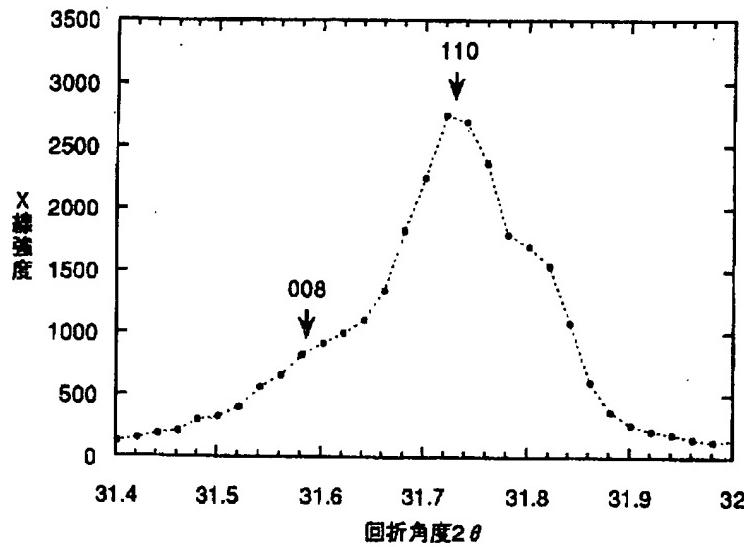
【図2】従来の蛍光ランプに使用する2価のユーロピウム及びマンガン付活青色発光バリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体の粉末X線回折パターンを例示する図である。

【図3】本発明の蛍光ランプに使用する2価のユーロピウム及びマンガン付活青色発光バリウムストロンチウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体及び従来の蛍光ランプに使用する2価のユーロピウム及びマンガン付活青色発光バリウムマグネシウムアルミニン酸塩蛍光体を253.7nmの紫外線で励起したときの発光スペクトルを例示する図である。

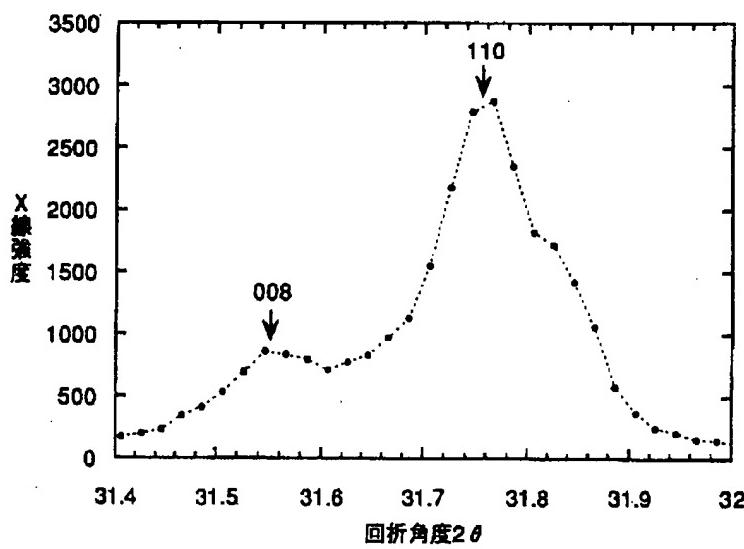
(6)

特開平8-283712

【図1】



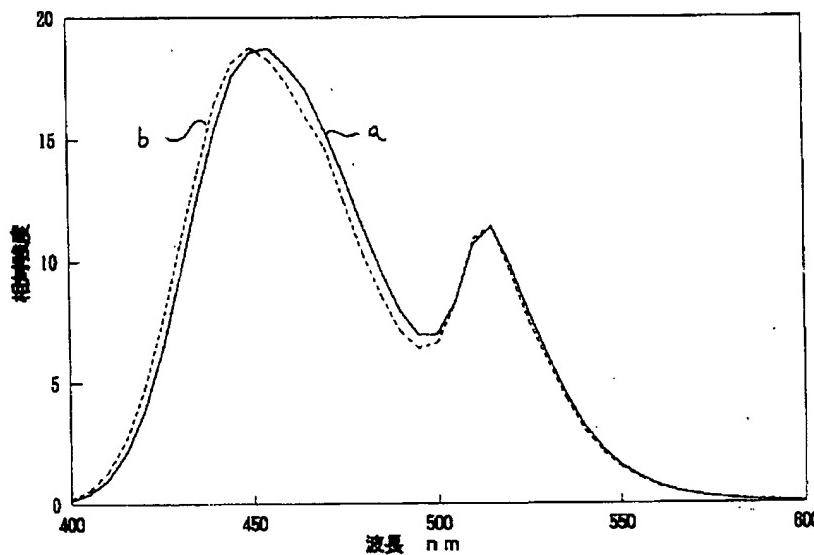
【図2】



(7)

特開平8-283712

【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 川 裕司
神奈川県小田原市成田1060番地 化成オブ
トニクス株式会社小田原工場内

(72)発明者 木島 直人
神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地
三菱化学株式会社横浜総合研究所内